5

15

20

25

# Flammschutzmischung für lignocellulosische Verbundstoffe:

Die Erfindung betrifft eine Flammschutzmischung, insbesondere eine Flammschutzmischung für lignocellulosische Verbundstoffe, Verfahren zu deren Herstellung, Formmassen zur Herstellung von flammgeschützten lignocellulosischen Verbundstoffen sowie deren Anwendung.

Die Verwendung von Borsäure und deren Salzen (US 2002 011 593 A; GB 2 208 150 A1, WO 9913022 A1, US 6 306 317 A) sowie von Melaminharzen (PL 175 517 A) zur Flammschutzausrüstung von Holz ist bekannt. Von Nachteil ist die partielle Auswaschbarkeit der Flammschutzmittel bei Wasserkontakt.

Bekannt ist weiterhin, Formaldehydharze wie Harnstoff-Formaldehyd-Harze oder Melamin-Formaldehyd-Harze in Kombination mit Glasfasern als Trägermaterialien zur Flammschutzausrüstung von Polyolefinen wie Polyethylen oder Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren (EP 0 219 024 A2) oder Polybutylenterephthalat (JP 2000 80 253 A) einzusetzen. Flammschutzmittelmischungen aus Phosphaten und Aminoplasten, die auf Polypropylenfasern als Trägermaterial aufgebracht sind, werden in DE 23 14 996 A1 beschrieben. Bekannt sind ebenfalls Flammschutzmaterialien aus aromatischen Polyamidfasern (EP 1 253 236 A1, US 4 162 275 A) oder Polyesterfasern (DE 21 28 691 A1), die mit vernetzbaren Melaminharzen getränkt sind. Als Trägermaterial für die Fixierung von Melaminharzen werden ebenfalls Schichtsilikate (JP 09 227 119 A, US 5 853 886 A), Talkum (CA 2 000 472 A) und Ton (US 3 912 532 A) beschrieben. Diese trägerfixierten Melaminharze sind jedoch wegen der eingeschränkten Kompatibilität des Trägermaterials mit lignocellulosischen Stoffen als Flammschutzmittel für lignocellulosische Verbundstoffe ungeeignet.

Es ist die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine Flammschutzmischung für lignocellulosische Verbundstoffe bereitzustellen, die eine hohe Resistenz gegen Auswaschbarkeit der Flammschutzmittel bei Wasserkontakt besitzt und einen zuverlässigen Flammschutz in lignocellulosischen Verbundstoffen bewirkt.

2

Die Aufgabe der Erfindung wurde durch eine Flammschutzmischung für lignocellulosische Verbundstoffe gelöst, wo bei die Flammschutzmischung erfindungsgemäß 60 bis 90 Masse% partikelförmige und/oder faserförmige lignocellulosische Stoffe und 40 bis 10 Masse% eines an die partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe trägerfixierten Flammschutzmittelkonzentrats, bestehend aus 16 bis 60 Masse% Flammschutzmitteln vom Typ Borsäuren und/oder deren Salze, 16 bis 75 Masse% Melaminharzen enthalten, und wobei die Flammschutzmittel chemisch gekoppelt an die Melaminharze, und die Flammschutzmittelkonzentrate an und/oder in der Trägersubstanz der partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe trägerfixiert vorliegen.

5

10

Mit Vorteil weist das an die partikelförmigen und/oder faserförmigen
lignocellulosischen Stoffe trägerfixierte Flammschutzmittelkonzentrat, bestehend
aus 16 bis 60 Masse% Flammschutzmitteln vom Typ Borsäuren und/oder deren
Salze und 16 bis 75 Masse% Melaminharzen, zusätzlich bis zu 50 Masse%
Synergisten und/oder bis zu 0 bis 25 Masse% weitere Additive auf.

- Unter dem Begriff "trägerfixiert" ist zu verstehen, dass durch die endgültige Aushärtung der Melaminharze die Flammschutzmittelkonzentrate an und/oder in der lignocellulosischen Trägersubstanz fixiert werden.
- 25 und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe Späne, Fasern und/ oder Granulatpartikel aus Nadel- und/oder Laubhölzern, Regeneratcellulosefasern, Papierfasern, Baumwollfasern und/oder Bastfasern aus Flachs, Hanf, Jute, Ramie, Sisal oder Kenaf. Die partikelförmigen lignocellulosischen Stoffe besitzen bevorzugt einen mittleren Durchmesser von 0,05 bis 2 mm. Faserförmige
  30 lignocellulosische Stoffe haben bevorzugt einen mittleren Durchmesser von 0,02 bis 2 mm und eine mittlere Faserlänge von 3 bis 35 mm.

Beispiele für die in der Flammschutzmischung enthaltenen Melaminharze sind Polykondensate aus Melamin bzw. Melaminderivaten und C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Aldehyden mit einem Molverhältnis Melamin bzw. Melaminderivat / C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Aldehyd 1 : 1 bis 1: 6 sowie deren partiellen Veretherungsprodukte mit C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoholen, wobei die Melaminderivate bevorzugt Ammelin, Ammelid, Acetoguanamin, Caprinoguanamin und/oder Butyroguanamin, und die C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Aldehyde bevorzugt Formaldehyd, Acetaldehyd, Trimethylolacetaldehyd, Furfural, Glyoxal und/oder Glutaraldehyd, sind. Die Melaminharze können ebenfalls 0,1 bis 10 Masse%, bezogen auf die Summe von Melamin und Melaminderivaten, Harnstoff enthalten.

10

5

Die in der Flammschutzmischung enthaltenen Melaminharze sind bevorzugt partiell oder vollständig mit C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Monoalkoholen, Dialkoholen und/oder Polyalkoholen veretherte Polykondensate aus Melamin und C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Aldehyden, besonders bevorzugt aus Melamin und Formaldehyd.

15

Besonders bevorzugt sind die Melaminharze höhermolekulare Melaminharzether mit Molmassenzahlenmitteln von 500 bis 50000.

Die in der Flammschutzmischung enthaltenen Flammschutzmittel vom Typ

Borsäuren und/oder deren Salze sind bevorzugt Borsäure, Metaborsäure,

Natriumtetraborat, Natriumoctaborat und/oder Ammoniumpentaborat, wobei das

Molverhältnis B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Na<sub>2</sub>O 1:0 bis 2:1 beträgt.

Bevorzugt sind die in der Flammschutzmischung enthaltenen Synergisten
Harnstoff, Melamin, Melamincyanurat, nichtveretherte Melaminharzvorkondensate,
partiell veretherte Melaminharzvorkondensate, Cyanursäure, und/oder
Phosphorsalze vom Typ Natriumphosphate, Monoammoniumphosphate und/oder
Ammoniumpolyphosphate, wobei der Anteil der Phosphorsalze, bezogen auf die
Gesamtsumme der Synergisten, 0 bis 60 Masse% beträgt. Zur Herabsetzung der
Auswaschbarkeit und besseren Verträglichkeit mit den anderen Komponenten
werden die Phosphorsalze bevorzugt Melaminharz-verkapselt eingesetzt.

4

Die in der Flammschutzmischung enthaltenen weiteren Additive sind bevorzugt Hydrophobierungsmittel, Imprägnierhilfsmittel und/oder Fixierhilfsmittel für Flammschutzmittel.

- Beispiele für Hydrophobierungsmittel, die in der Flammschutzmischung enthalten sein können, sind organische Siliciumverbindungen vom Typ Organosilanole, Organosiloxane, Organosilane, Organoaminosilane, Amino-endgruppen- oder Hydroxyendgruppen-terminierte Polyorganosiloxane; Oberflächen-fluorierte SiO<sub>2</sub>-Nanopartikel, Polytetrafluorethylen-Nanopartikel und/oder Imidgruppen enthaltende Copolymere von ethylenisch ungesättigten C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>-Dicarbonsäureanhydriden.
  - Beispiele für Imprägnierhilfsmittel, die in der Flammschutzmischung enthalten sein können, sind Methylcellulose, Oxyethylcellulose und Carboxymethylcellulose.
  - Beispiele für Fixierhilfsmittel für Flammschutzmittel, die in der Flammschutzmischung enthalten sein können, sind methyloliertes Melamin und methyloliertes Acetoguanamin.
- Schwer entflammbare lignocellulosische Verbundstoffe, insbesondere Flammschutzmischungen, können erfindungsgemäß nach einem Flüssigimprägnierverfahren, einem Schmelzeimprägnierverfahren und einem Flüssigimprägnier-Feststoffmischverfahren hergestellt werden.

15

Beim Flüssigimprägnierverfahren zur Herstellung der Flammschutzmischung für lignocellulosische Verbundstoffe werden erfin dungsgemäß 60 bis 90 Masse% partikelförmige und/oder faserförmige lignocellulosischen Stoffenund 40 bis 10 Masse% eines an die partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe trägerfixierten Flammschutzmittelkonzentrats, bestehend aus 16 bis 60 Masse% Flammschutzmitteln vom Typ Borsäuren und/oder deren Salze, 16 bis 75 Masse% Melaminharzen, 0 bis 50 Masse% Synergisten und 0 bis 25 Masse% weiteren Additiven, wobei, die Flammschutzmittel vom Typ Borsäuren und/oder.

5

deren Salze chemisch gekoppelt an die Melaminharze, und die Flammschutzmittelkonzentrate an und/oder in der Trägersubstanz der partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe trägerfixiert vorliegen, dadurch hergestellt, indem die partikelförmigen und/ oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe durch Sprühen oder Tauchen mit Lösungen oder Dispersionen von Flammschutzmitteln vom Typ Borsäuren und/oder deren Salze bei Temperaturen von 20 bis 90 °C imprägniert werden, und die mit Flammschutzmittelkonzentraten imprägnierten partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe bei 55 bis 170 °C unter partieller Aushärtung der Melaminharzen getrocknet werden.

5

10

30

Die Herstellung erfolgt bevorzugt dadurch, dass die partikelförmigen und/ oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe durch Sprühen oder Tauchen

- entweder mit Lösungen von Melaminharzen im Wasser, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoholen oder Mischungen aus 10 bis 90 Masse% Wasser und 90 bis 10 Masse% C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoholen mit einem Feststoffgehalt an Melaminharzen von 10 bis 60 Masse%, die die Flammschutzmittel vom Typ Borsäuren und/oder deren Salze und gegebenenfalls Synergisten gelöst oder dispergiert enthalten,
- oder mit Lösungen oder Dispersionen der Syrnergisten, und nachfolgend mit Lösungen von Melaminharzen in Wasser, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoholen oder Mischungen aus 10 bis 90 Masse% Wasser und 90 bis 10 Masse% C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoholen mit einem Feststoffgehalt an Melaminharzen von 10 bis 60 Masse%, die die Flammschutzmittel vom Typ Borsäuren und/oder deren Salze gelöst oder dispergiert enthalten,
  - oder mit Lösungen oder Dispersionen der Flammschutzmittel vom Typ Borsäuren und/oder deren Salze und der Synergisten und nachfolgend mit Lösungen von Melaminharzen in Wasser, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoholen oder Mischungen aus 10 bis 90 Masse% Wasser und 90 bis 10 Masse% C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoholen mit einem Feststoffgehalt an Melaminharzen von 10 bis 60 Masse%,
  - oder mit Lösungen von Melaminharzen in Wasser, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoholen oder Mischungen aus 10 bis 90 Masse% Wasser und 90 bis 10 Masse% C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-<sup>1</sup>

6

Alkoholen mit einem Feststoffgehalt an Melaminharzen von 10 bis 60 Masse% und nachfolgend mit Lösungen der Flammschutzmittel vom Typ Borsäuren und/oder deren Salze,

- oder mit Lösungen der Flammschutzmittel vom Typ Borsäuren und/oder deren Salze, nachfolgend mit Lösungen oder Dispersionen der Synergisten, und nachfolgend mit Lösungen von Melaminharzen in Wasser, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoholen oder Mischungen aus 10 bis 90 Masse% Wasser und 90 bis 10 Masse% C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoholen mit einem Feststoffgehalt an Melaminharzen von 10 bis 60 Masse%,

- Dabei werden die weiteren Additive den Melaminharzen, den Flammschutzmitteln vom Typ Borsäuren und/oder deren Salze und/oder den Synergisten zugesetzt und die Imprägnierungsschritte erfolgen mit oder ohne Zwischentrocknung der teilimprägnierten lignocellulosischen Stoffe.
- Beim Schmelzeimprägnierverfahren zur Herstellung der Flammschutzmischung für 15 lignocellulosische Verbundstoffe werden erfindungsgemäß 60 bis 90 Masse% partikelförmige und/oder faserförmige lignocellulosische Stoffe und 40 bis 10 Masse% eines an die partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe trägerfixierten Flammschutzmittelkonzentrats, bestehend aus 16 bis 60 Masse% Flammschutzmitteln vom Typ Borsäuren und/oder deren Salze, 16 bis 75 20 Masse% Melaminharzen, 0 bis 50 Masse% Synergisten und 0 bis 25 Masse% weiteren Additiven, wobei Flammschutzmittel chemisch gekoppelt an die Melaminharze, und die Flammschutzmittelkonzentrate an und/oder in der Trägersubstanz der partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe trägerfixiert vorliegen, dadurch hergestellt, dass in Schmelzen von 25 Melaminharzen bei 35 bis 130 °C Flammschutzmittel vom Typ Borsäuren und/oder deren Salze und gegebenenfalls Synergisten dispergiert und partiell gelöst werden und nachfolgend die partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe in den Mischungen dispergiert und schmelzeimprägniert werden, wobei durch Temperaturerhöhung auf 90 bis 170 °C eine partielle Aushärtung des 30 Melaminharzes erfolgt, und wobei die weiteren Additive den Melaminharzen, den

7

Flammschutzmitteln vom Typ Borsäuren und/oder deren Salze und/oder den Synergisten zugesetzt werden.

Beim Flüssigimprägnier-Feststoffmischverfahren zur Herstellung der Flammschutzmischung für lignocellulosische Verbundstoffe werden 5 erfindungsgemäß 60 bis 90 Masse% partikelförmige und/oder faserförmige lignocellulosische Stoffen und 40 bis 10 Masse% eines an die partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe trägerfixierten Flammschutzmittelkonzentrats, bestehend aus 16 bis 60 Masse% Flammschutzmitteln vom Typ Borsäuren und/oder deren Salze, 16 bis 75 Masse% 10 Melaminharzen, 0 bis 50 Masse% Synergisten und 0 bis 25 Masse% weiteren Additiven, wobei, die Flammschutzmittel chemisch gekoppelt an die Melaminharze, und die Flammschutzmittelkonzentrate am und/oder in der Trägersubstanz der partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe trägerfixiert vorliegen, dadurch hergestellt, indem die partikelförmigen und/ 15 oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe durch Sprühen oder Tauchen mit Lösungen oder Dispersionen von Flammschutzmittel vom Typ Borsäuren und/oder deren Salze bei Temperaturen von 20 bis 90 °C imprägniert und die imprägnierten partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe getrocknet werden. 20

Die partikelförmigen und/ oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe werden bevorzugt durch Sprühen oder Tauchen

25

30

- entweder mit Lösungen von Melaminharzen in Wasser, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoholen oder Mischungen aus 10 bis 90 Masse% Wasser und 90 bis 10 Masse% C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoholen mit einem Feststoffgehalt an Melaminharzen von 10 bis 60 Masse% und gleichzeitig oder nachfolgend mit Lösungen der Flammschutzmittel vom Typ Borsäuren und/oder deren Salze bei Temperaturen von 20 bis 90 °C imprägniert, die imprägnierten partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe bei 55 bis 170 °C unter partieller Aushärtung der Melaminharze getrocknet, und den imprägnierten partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffen Synergisten als Feststoffe zugemischt,

8

- oder mit Lösungen der Flammschutzmittel vom Typ Borsäuren und/oder deren Salze bei Temperaturen von 20 bis 90 °C imprägniert, die imprägnierten partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe bei 55 bis 170 °C getrocknet, und den imprägnierten partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffen Synergisten und Melaminharze als Feststoffe zugemischt,

5

10

- oder mit Lösungen und/oder Dispersionen der Flammschutzmittel vom Typ Borsäuren und/oder deren Salze und Synergisten bei Temperaturen von 20 bis 90 °C imprägniert, die imprägnierten partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe bei 55 bis 170 °C getrocknet, und den imprägnierten partikelförmigen und/ oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffen Melaminharze als Feststoff zugemischt,
- Dabei werden die weiteren Additive den Melaminharzen, den Flammschutzmitteln vom Typ Borsäuren und/oder deren Salze und/oder den Synergisten zugesetzt und die Imprägnierungsschritte mit Zwischentrocknung oder ohne Zwischentrocknung der teilimprägnierten lignocellulosischen Stoffe erfolgen.
- Die chemische Kopplung der Borat-Flammschutzmittel an die Melaminharze lässt sich während der Herstellung der Flammschutzmischung durch ATR-IR-Spektroskopie verfolgen. Unter starker Abnahme typischer Borat-Banden erfolgt eine Verschiebung von Melaminharz-Banden im IR-Spektrum.
- Bei den Verfahrensvarianten zur Herstellung von Flammschutzmischung für lignocellulosische Verbundstoffe werden als Melaminharze bevorzugt höhermolekulare Melaminharzether mit Molmassenzahlenmitteln von 500 bis 50000 eingesetzt. Bevorzugt werden höhermolekulare veretherte Melaminharzkondensate, die durch Veretherung der Hydroxymethylaminogruppen der nichtveretherten Melaminharzkondensate durch C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkohole und/oder Polyole vom Typ Diole, Triole und/oder Tetrole mit Molmassen von 62 bis 20000 hergestellt worden sind.

9

Erfindungsgemäß sind ebenfalls Formmassen zur Herstellung von flammgeschützten lignocellulosischen Verbundstoffen, bestehend aus 40 bis 95 Masse% der vorbeschriebenen Flammschutzmischung, 60 bis 5 Masse% Duromer-Prepolymeren vom Typ Phenolharze, Harnstoffharze, Melaminharze, Guanidinharze, Cyanamidharze und/oder Anilinharze und 0,1 bis 10 Masse% Verarbeitungshilfsmitteln und/oder Hilfsstoffen, hergestellt durch trockenes Vormischen der Komponenten und gegebenenfalls nachfolgende Schmelzecompoundierung bei 100 bis 170 °C und Granulierung.

5

- Beispiele für Duromer-Prepolymere vom Typ Phenolharze, die in den Formmassen zur Herstellung der flammgeschützten lignocellulosischen Verbundstoffe enthalten sein können, sind Phenolharze auf Basis Phenol, C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>-Alkylphenolen, Hydroxyphenolen und/oder Bisphenolen.
- Beispiele für Duromer-Prepolymere vom Typ Harnstoffharze, die in den Formmassen zur Herstellung der flammgeschützten lignocellulosischen Verbundstoffe enthalten sein können, sind neben Harnstoff-Formaldehyd-Harzen ebenfalls Mischkondensate mit Phenolen, Säureamiden oder Sulfonsäureamiden.
- Beispiele für Duromer-Prepolymere vom Typ Melaminharze, die in den Formmassen zur Herstellung der flammgeschützten lignocellulosischen Verbundstoffe enthalten sein können, sind Kondensate aus Melamin und C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Aldehyden mit einem Molverhältnis Melamin bzw. Melaminderivat / C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Aldehyd 1: 1 bis 1: 6 sowie deren partiellen Veretherungsprodukte mit C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoholen.
  - Beispiele für Duromer-Prepolymere vom Typ Guanaminharze, die in den Formmassen zur Herstellung der flammgeschützten lignocellulosischen Verbundstoffe enthalten sein können, sind Harze, die als Guanaminkomponente Benzoguanamin, Acetoguanamin, Tetramethoxymethylbenzoguanamin, Caprinoguanamin und/oder Butyroguanamin enthalten.

WO 2005/061625

Beispiele für Duromer-Prepolymere vom Typ Anilinharze, die in den Formmassen zur Herstellung der flammgeschützten lignocellulosischen Verbundstoffe enthalten sein können, sind Anilinharze, die als aromatische Diamine neben Anilin ebenfalls Toluidin und/oder Xylidine enthalten können.

5

Geeignete Verarbeitungshilfsmittel, die in den Formmassen enthalten sein können, sind Gleitmittel vom Typ Zinkstearat, Calciumstearat und/oder Magnesiumstearat, Antihaftmittel vom Typ Talkum, Aluminiumoxid, Natriumcarbonat, Calciumcarbonat, Kieselsäure und/oder Polytetrafluorethylenpulver und/oder thermoplastische Polymere als Fliessverbesserer wie Polycaprolacton oder Ethylen-Vinylacetat-Copolymerwachs.

Die Formmassen können als Hilfsstoffe Pigmente, UV-Absorber und/oder Radikalfänger enthalten.

15

10

Beispiele für geeignete Pigmente, die in den erfindungsgemäßen Formmassen enthalten sein können, sind Eisenoxid, Estergruppen-enthaltende Isoindolinpigmente, Anthracenfluoreszenzfarbstoffe, Carbazoldioxazin und Delta-Indanthron-Blaupigment.

20

Beispiele für geeignete UV-Absorber, die in den erfindungsgemäßen Formmassen enthalten sein können, sind 2-(2-Hydroxy-3-tert.butyl-5-methyl-phenyl)-benztriazol, 2,4-Dihydroxybenzophenon und Natrium-3-(2H-benzo-triazol-2-yl)-5-sec.butyl-4-hydroxybenzolsulfat.

25

30

Beispiele für geeignete Radikalfänger, die in den erfindungsgemäßen Formmassen enthalten sein können, sind Sebacinsäure-bis-[2,2,6,6-tetramethyl-1-(octyloxy)-4-piperidinyl]ester, Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl)sebacat, N,N'-(2-Hydroxyphenyl)ethandiamid und N,N'-Diformyl-N,N'-di-(1-oxylradikal-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl)-1,6-hexandiamin.

**WO** 2005/061625

PCT/EP2004/014748

11

Weiterhin erfindungsgemäß sind flammgeschützte lignocellulosische Verbundstoffe, hergestellt durch Extrusion, Spritzguss oder Pressen der vorbeschriebenen Formmassen bei 100 bis 220 °C unter gleichzeitiger Aushärtung.

5

Die lignocellulosischen Verbundstoffe können bevorzugt als schwerentflammbare Halbzeuge und Formstoffe mit hoher Resistenz gegenüber Insektenbefall, Pilzund Schimmelbefall und mit hoher Auswaschresistenz des Flammschutzmittels für Anwendungen im Außeneinsatz auf dem Bau- und Freizeitsektor eingesetzt werden.

10

15

Die erfindungsgemäßen flammgeschützten lignocellulosischen Verbundstoffe sind schwer brennbar. Sie zersetzen sich bei hoher Temperatur sehr langsam und geben wenig brennbare und giftige Gase ab. Ohne äußere Flamme brennen sie nicht oder kaum von selbst weiter, die Wärmeabgabe bei der thermischen Zersetzung ist gering, sie glühen und glimmen kaum nach. Die flammgeschützten lignocellulosischen Verbundstoffe lassen sich nach DIN 4102 als schwer entflammbar (Klasse B1) einordnen.

20

In den erfindungsgemäßen flammgeschützten lignocellulosischen Verbundstoffen haben die Flammschutzmittel eine hohe Wasserbeständigkeit, da sie gegen Auswaschung geschützt sind, nur etwa 20 Masse% Flammschutzmittel, die nicht trägerfixiert vorliegen, werden langsam ausgewaschen. Dadurch liegt in feuchter oder nasser Umgebung ein dauerhafter Flammschutz vor.

25

Die flammgeschützten lignocellulosischen Verbundstoffe sind auf Grund des Gehalts an Borverbindungen in hohem Masse geschützt gegen Pilz- und Schimmelbefall. Da die Borverbindungen gegen Auswaschung geschützt sind, können die lignocellulosischen Verbundstoffe in feuchter oder nasser Umgebung verwendet werden.

30

Die Erfindung wird durch nachfolgende Beispiele erläutert:

12

### Beispiel 1

1.1 Herstellung der Flammschutzmischung nach dem Flüssigimprägnierverfahren

5

10

840 g Fichtenholzspäne (Partikelgröße 0,8 bis 3 mm, Restfeuchte 5 Masse%) werden im Schnellmischer (Fassungsvermögen 10 l) bei 500 U/min auf 95 °C erwärmt. Auf die bewegten Fichtenholzpartikel werden 870 g einer auf 95 °C erwärmten Lösung aus 40 g Melamin, 15 g Borax und 815 g Wasser innerhalb 20 min durch eine Düse aufgesprüht. Nachfolgend wird die Temperatur auf 120 °C erhöht, Trockenluft eingeblasen, und die imprägnierten Fichtenholzpartikel werden innerhalb von 90 min auf eine Restfeuchte von 2,5 Masse% getrocknet.

Nach Abkühlung der im ersten Imprägnierschritt behandelten Fichtenholzpartikel auf 40 °C werden auf die Fichtenholzpartikel im zweiten Imprägnierschritt 280 g einer Lösung aus 80 g eines Methyl-veretherten Melaminharzes (mittlere Molmasse 700, Molverhältnis Melamin/Formaldehyd 1 : 3, freie OH-Gruppen nicht nachweisbar), 60 g Borsäure und 140 g Methanol und Wasser (Volumenverhältnis 2 : 1) innerhalb von 10 min durch eine Düse aufgesprüht.

20

Die mit Borsäure/Borax als Flammschutzmittel, Melaminharz, und Melamin als Synergist imprägnierten Fichtenholzpartikel werden bei 60 °C in einem Trockenluftstrom unter Entfernung von Wasser und Methanol bis auf eine Restfeuchte von 2 Masse% getrocknet, wobei eine partielle Aushärtung des veretherten Melaminharzes erfolgt.

25

30

ATR/IR – Untersuchungen des Trockenrückstandes der Imprägnierlösungen zeigen anhand der Abnahme typischer B-O-H – Banden, Verschiebung der B-O – Banden und Abnahme der N-H – Banden im Methyl-veretherten Melaminharz eine chemische Kopplung der Borsäure an das Methyl-veretherte Melaminharz.

WO 2005/061625

1.2 Herstellung der Formmassen und Verarbeitung der Formmassen zu lignocellulosischen Verbundstoffen

1050 g der in 1.1. hergestellten Flammschutzmischung werden mit 250 g eines granulierten Melaminharz-Prepolymeren ( mit Methanol und Oligocaprolacton, mittlere Molmasse 900, verethertes Melaminharzoligomer, mittlere Molmasse 5000, Molverhältnis Melamin/Formaldehyd 1:3, freie OH-Gruppen nicht nachweisbar, 10 Mol% der Methylolgruppen sind mit Oligocaprolacton verethert), und 100 g Verarbeitungshilfsmittel (Mischung aus 92 g Polycaprolacton, Molmasse 38000, und 8 g Zinkstearat) gemischt, im Brabender-Laborextruder bei 115 °C compoundiert und granuliert.

Die hergestellten Formmassen werden bei 165 °C/50 bar zu 15-mm und 30-mm Verbundstoff-Platten 150 x 150 mm verpresst.

15

10

1.3 Ausprüfung des lignocellulosischen Verbundstoffes

Zur Ausprüfung des Brandverhaltens werden aus der Verbundstoff-Platte ausgefräste Prüfkörper ausgeprüft. Die Prüfkörper brennen nach 60 s Beflammung mit der Prüfflamme nicht weiter (selbstverlöschend). Die Prüfkörper glühen nach Entfernen der Prüfflamme nicht nach. Die Verkohlung ist im Gegensatz zu Verbundstoff-Prüfkörpern, bei denen die Fichtenspäne nicht durch Imprägnierung behandelt wurden, deutlich verlangsamt. Der lignocellulosische Verbundstoff kann nach DIN 4102 in B1 eingestuft werden.

25

30

20

Zur Ausprüfung der Auswaschbarkeit der Flammschutzmischung werden Prüfkörper (15 x 15 x 15 mm) aus der Verbundstoff-Platte in 1000 ml Wasser bei 25 °C unter mäßigem Rühren zur Extraktion der Borverbindungen gelagert, nach 24 bis 240 Std. Proben entnommen, und der Borgehalt der Extraktionslösung photo-metrisch ermittelt.

Die Extraktion der Prüfkörper führt zu folgenden Ergebnissen:

14

Extraktionszeit (Std.)

24 48 120 240

Ausgewaschene Menge an Bor, bezogen

11,2 16,0 19,4 20,1

5 auf den Gesamtgehalt des Prüfkörpers (Masse%)

Rd. 20 Masse% der Borverbindungen liegen im Verbundstoff nur schwach gebunden vor und werden bei langen Extraktionszeiten aus dem Verbundstoff herausgelöst, rd. 80 Masse% der Borverbindungen liegen stabil im Verbundstoff träger-fixiert gebunden vor.

#### Beispiel 2

10

25

Versuchsdurchführung wie in Beispiel 1, jedoch werden im ersten

Imprägnierschritt 870 g einer auf 95 °C erwärmten Lösung aus 40 g Melamin und 830 g Wasser innerhalb 20 min durch eine Düse aufgesprüht. Im zweiten Imprägnierschritt werden 280 g einer Lösung aus 80 g eines Methyl-veretherten Melaminharzes (mittlere Molmasse 1200, Molverhältnis Melamin/Formaldehyd 1 : 3, freie OH-Gruppen nicht nachweisbar), 60 g Borsäure und 140 g einer Mischung aus Methanol und Wasser (Volumenverhältnis 2 : 1) innerhalb von 10 min durch eine Düse aufgesprüht.

Die Extraktion von Prüfkörpern, die aus der in Beispiel 2 hergestellten Flammschutzmischung und granuliertem Melaminharz-Prepolymer hergestellt wurden, führt zu folgenden Ergebnissen:

Extraktionszeit (Std.)

Ausgewaschene Menge an Bor, bezogen

10,5 14,2 17,1 17,7

auf den Gesamtgehalt des Prüfkörpers (Masse%)

Beispiel 3

15

Versuchsdurchführung wie in Beispiel 1, jedoch werden im ersten Imprägnierschritt 180 g einer auf 95 °C erwärmten Lösung aus 40 g Harnstoff, und 15 g Borax in 125 g Wasser innerhalb 20 min durch eine Düse aufgesprüht. Im zweiten Imprägnierschritt werden 280 g einer Lösung aus 80 g eines Methylveretherten Melaminharzes (mittlere Molmasse 1200, Molverhältnis Melamin/Formaldehyd 1:3, freie OH-Gruppen nicht nachweisbar), 60 g Borsäure und 140 g einer Mischung aus Methanol und Wasser (Volumenverhältnis 2:1) innerhalb von 10 min durch eine Düse aufgesprüht.

10

5

Die Extraktion von Prüfkörpern, die aus der in Beispiel 3 hergestellten Flammschutzmischung und granuliertem Melaminharz-Prepolymer hergestellt wurden, führt zu folgenden Ergebnissen:

15 Extraktionszeit (Std.)

24 48 120

240

Ausgewaschene Menge an Bor, bezogen 14,1 19,0 22,9 23,7 auf den Gesamtgehalt des Prüfkörpers (Masse%)

#### 20 Beispiel 4

Versuchsdurchführung wie in Beispiel 1, jedoch werden im ersten Imprägnierschritt 140 g einer auf 95 °C erwärmten Lösung aus 40 g Harnstoff in 100 g Wasser innerhalb 20 min durch eine Düse aufgesprüht. Im zweiten Imprägnierschritt werden 280 g einer Lösung aus 80 g eines Methyl-veretherten Melaminharzes (mittlere Molmasse 1200, Molverhältnis Melamin/Formaldehyd 1: 3, freie OH-Gruppen nicht nachweisbar), 60 g Borsäure und 140 g einer Mischung aus Methanol und Wasser (Volumenverhältnis 2: 1) innerhalb von 10 min durch eine Düse aufgesprüht.

16

Die Extraktion von Prüfkörpern, die aus der in Beispiel 4 hergestellten Flammschutzmischung und granuliertem Melaminharz-Prepolymer hergestellt wurden, führt zu folgenden Ergebnissen:

5 Extraktionszeit (Std.) 24 48 120 240

Ausgewaschene Menge an Bor, bezogen 12,7 17,6 21,0 21,8 auf den Gesamtgehalt des Prüfkörpers (Masse%)

10 Beispiel 5

- 5.1 Herstellung der Flammschutzmischung nach dem Flüssigimprägnier-Feststoffmischverfahren
- 15 60 g Borsäure werden in 280 g einer Lösung aus 40 g eines Methyl-veretherten Melaminharzes (mittlere Molmasse 1500, Molverhältnis Melamin/Formaldehyd 1 : 2,5, freie OH-Gruppen nicht nachweisbar), 40 g Hexamethylmethylolmelamin und 200 g einer Mischung aus Methanol und Wasser (Volumenverhältnis 5 : 2) unter Erwärmen bei 45 °C gelöst. Die Lösung wird im Schnellmischer
- (Fassungsvermögen 10 I) bei 55 °C und 450 U/min auf eine bewegte Mischung aus 770 g Kiefernholzspänen (Partikelgrösse 0,4 bis 2,5 mm, Restfeuchte 10 Masse%) und 143 g Flachsfasern (Länge 1 bis 15 mm, mittlerer Durchmesser 0,07 mm, Rest-feuchte 10 Masse%) aufgesprüht.
- Nachfolgend werden 30 g Melaminharz-verkapseltes Ammoniumpolyphosphat (mittlere Partikelgrösse 20 µm) in den Mischer dosiert, die Temperatur auf 75 °C erhöht, Trockenluft eingeblasen, und die imprägnierten Lignocellulosepartikel auf eine Restfeuchte von 2,0 Masse% getrocknet, wobei eine partielle Aushärtung des veretherten Melaminharzes erfolgt.
  - ATR/IR Untersuchungen des Trockenrückstands der Imprägnierlösung zeigen anhand der Abnahme typischer B-O-H Banden, Verschiebung der B-O –Banden

und Abnahme der N-H – Banden im Methyl-veretherten Melaminharz eine chemische Kopplung der Borsäure an das Methyl-veretherte Melaminharz.

5.2 Herstellung der Formmassen und Verarbeitung der Formmassen zu lignocellulosischen Verbundstoffen

1075 g der in 5.1. hergestellten Flammschutzmischung werden mit 350 g eines granulierten Melaminharz-Prepolymeren (mit Methanol und Polyethylenglycol, mittlere Molmasse 1000, verethertes Melaminharzoligomer, mittlere Molmasse 5000, Molverhältnis Melamin/Formaldehyd 1: 3,5, freie OH-Gruppen nicht nachweisbar, 18 Mol% der Methylolgruppen sind mit Polyethylenglycol verethert), und 75 g Verarbeitungshilfsmittel (Mischung aus 57 g Polycaprolacton, Molmasse 38000, und 18 g Polycaprolacton, Molmasse 2000) gemischt, im Brabender-Laborextruder bei 110 °C compoundiert und granuliert.

Die hergestellten Formmassen werden bei 165 °C/60 bar zu 15 mm Verbundstoff-Platten 150 x 150 mm verpresst.

## 5.3 Ausprüfung des lignocellulosischen Verbundstoffes

Zur Ausprüfung der Auswaschbarkeit der Flammschutzmischung werden Prüfkörper (15 x 15 x 15 mm) aus der Verbundstoff-Platte in 1000 ml Wasser bei 25 °C unter mäßigem Rühren zur Extraktion der Borverbindungen gelagert, nach 24 bis 240 Std. Proben entnommen, und der Borgehalt der Extraktionslösung photometrisch ermittelt.

25

5

Die Extraktion der Prüfkörper führt zu folgenden Ergebnissen:

Extraktionszeit (Std.)

24 48 120 240

30 Ausgewaschene Menge an Bor, bezogen

10,8 14,4 17,1 17,6

auf den Gesamtgehalt des Prüfkörpers (Masse%)

#### Beispiel 6

6.1 Herstellung der Flammschutzmischung nach dem Flüssigimprägnierverfahren

5

10

15

20

25

30

900 g Fichtenholzspäne (Partikelgröße 0,8 bis 3 mm, Restfeuchte 10 Masse%) werden im Schnellmischer (Fassungsvermögen 10 l) bei 700 U/min auf 70 °C erwärmt. Auf die bewegten Fichtenholzpartikel wird eine Lösung aus 45 g Dinatriumoctaborat, 30 g Harnstoff und 10 g Borsäure in 160 g Wasser bei 70 °C aufgesprüht. Unmittelbar nachfolgend werden 205 g einer auf 70 °C erwärmten Lösung aus 90 g eines Methyl-veretherten Melaminharzes (mittlere Molmasse 1200, Molverhältnis Melamin/Formaldehyd 1 : 3, freie OH-Gruppen nicht nachweisbar), in 115 g einer Mischung aus Methanol und Wasser (Volumenverhältnis 2 : 1) aufgesprüht, und die imprägnierten Fichtenholzspäne bei 110 °C in einem Trockenluftstrom unter Entfernung von Wasser und Methanol bis auf eine Restfeuchte von 2 Masse% getrocknet, wobei eine partielle Aushärtung des veretherten Melaminharzes erfolgt.

ATR/IR – Untersuchungen des Trockenrückstands der Imprägnierlösungen zeigen anhand der Abnahme typischer B-O-H – Banden, Verschiebung der B-O –Banden und Abnahme der N-H – Banden im Methyl-veretherten Melaminharz eine chemische Kopplung der Borsäure an das Methyl-veretherte Melaminharz.

6.2 Herstellung der Formmassen und Verarbeitung der Formmassen zu lignocellulosischen Verbundstoffen

1090 g der in 7.1. hergestellten Flammschutzmischung werden mit 320 g eines granulierten Melaminharz-Prepolymeren ( mit Methanol und Polycapro-lacton, trifunktionell, mittlere Molmasse 2000, verethertes Melaminharzoligomer, mittlere Molmasse 6500, Molverhältnis Melamin/Formaldehyd 1:3,5, freie OH-Gruppen nicht nachweisbar, 15 Mol% der Methylolgruppen sind mit Polycaprolacton

19

verethert) gemischt, im Brabender-Laborextruder bei 110 °C compoundiert und granuliert.

Die hergestellten Formmassen werden bei 170 °C/65 bar zu 15 mm Verbundstoff-Platten 150 x 150 mm verpresst.

## 6.3 Ausprüfung des lignocellulosischen Verbundstoffes

Zur Ausprüfung der Auswaschbarkeit der Flammschutzmischung werden
Prüfkörper (15 x 15 x 15 mm) aus der Verbundstoff-Platte in 1000 ml Wasser bei
25 °C unter mäßigem Rühren zur Extraktion der Borverbindungen gelagert, nach
24 bis 240 Std. Proben entnommen, und der Borgehalt der Extraktionslösung
photometrisch ermittelt.

Die Extraktion der Prüfkörper führt zu folgenden Ergebnissen:

15 Extraktionszeit (Std.)

24 48 120 240

Ausgewaschene Menge an Bor, bezogen auf den Gesamtgehalt des Prüfkörpers (Masse%)

14,2 18,5 22,8

. . . . .

Beispiel 7

20

5

7.1 Herstellung der Flammschutzmischung nach dem Flüssigimprägnier-Feststoffmischverfahren

60 g Borsäure, 6 g Boraxdecahydrat und 75 g eines Methyl-veretherten
Melaminharzes (mittlere Molmasse 1500, Molverhältnis Melamin/Formaldehyd 1 : 2,5, freie OH-Gruppen nicht nachweisbar) werden in 250 g einer Mischung aus Methanol und Wasser (Volumenverhältnis 1 : 2) unter Erwärmen bei 60 °C gelöst.
Die Lösung wird im Schnellmischer (Fassungsvermögen 10 l) bei 60 °C und 600 U/min auf eine bewegte Mischung aus 800 g Kiefernholzspänen (Partikelgröße 0,4 bis 2,5 mm, Restfeuchte 10 Masse%) und 110 g Hanffasern (Länge 1,5 bis 18 mm, mittlerer Durchmesser 0,06 mm, Restfeuchte 10 Masse%) innerhalb von 15 min aufgesprüht.

Nachfolgend werden 35 g Melamincyanurat (mittlere Partikelgröße 15 µm) in den Mischer bei 1200 U/min dosiert, die Temperatur auf 90 °C erhöht, Trockenluft eingeblasen, und die imprägnierten Lignocellulosepartikel auf eine Restfeuchte von 2,0 Masse% getrocknet, wobei eine partielle Aushärtung des veretherten Melaminharzes erfolgt.

ATR/IR – Untersuchungen des Trockenrückstandes der Imprägnierlösung zeigen anhand der Abnahme typischer B-O-H – Banden, Verschiebung der B-O –Banden und Abnahme der N-H – Banden im Methyl-veretherten Melaminharz eine chemische Kopplung der Borsäure an das Methyl-veretherte Melaminharz.

7.2 Herstellung der Formmassen und Verarbeitung der Formmassen zu lignocellulosischen Verbundstoffen

15

20

25

30

10

5

1085 g der in 7.1. hergestellten Flammschutzmischung werden mit 220 g eines granulierten Melaminharz-Prepolymeren (mit Methanol und Triethylen-glycol verethertes Melaminharzoligomer, mittlere Molmasse 3000, Molverhältnis Melamin/Formaldehyd 1:3, freie OH-Gruppen nicht nachweisbar, 7 Mol% der Methylolgruppen sind mit Triethylenglycol verethert), und 75 g Verarbeitungshilfsmittel (Ethylen-Vinylacetat-Copolymerwachs, Molmassengewichtsmittel 6500, Vinylacetatgehalt 16 Masse%) gemischt, im Brabender-Laborextruder bei 110 °C compoundiert und granuliert.

Die hergestellten Formmassen werden bei 165 °C/60 bar zu 15-mm Verbundstoff-Platten 150 x 150 mm verpresst.

## 7.3 Ausprüfung des lignocellulosischen Verbundstoffes

Zur Ausprüfung der Auswaschbarkeit der Flammschutzmischung werden Prüfkörper (15 x 15 x 15 mm) aus der Verbundstoff-Platte in 1000 ml Wasser bei 25 °C unter mäßigem Rühren zur Extraktion der Borverbindungen gelagert, nach

21

24 bis 240 Std. Proben entnommen, und der Borgehalt der Extraktionslösung photometrisch ermittelt.

Die Extraktion der Prüfkörper führt zu folgenden Ergebnissen:

5 Extraktionszeit (Std.)

24 48 120 240

Ausgewaschene Menge an Bor, bezogen auf den Gesamtgehalt des

Prüfkörpers (Masse%)

12,8 17,8 21,8 22,4

10 Beispiel 8

- 8.1 Herstellung der Flammschutzmischung nach dem Schmelzeimprägnierverfahren
- In einem Brabender-Kneter (Fassungsvolumen 500 ml) werden 85 g eines 15 granulierten Melaminharz-Prepolymeren (mit Methanol und Bis(hydroxyethyl)terephthalat verethertes Melaminharzoligomer, mittlere Molmasse 4500, Molverhältnis Melamin/Formaldehyd 1: 3,2, freie OH-Gruppen nicht nachweisbar, 22 Mol% der Methylolgruppen sind mit Bis(hydroxyethyl)terephthalat verethert) bei 85 °C aufgeschmolzen und in die Schmelze 25 g Borsäure, 12 g Borax und 6 g 20 Melamin dosiert und 10 min mit der Melaminharzschmelze homogenisiert. Nachfolgend werden in die Schmelze 260 g Eichenholzpartikel (mittlerer Durchmesser 0,35 mm, Restfeuchte 1,0 Masse%) dosiert und zur Imprägnierung mit der Schmelze 8 min bei 85 °C geknetet. Durch Temperaturerhöhung auf 105 °C und 4 min Kneten erfolgt eine partielle Aushärtung des veretherten 25 Melaminharzoligomers. Die Flammschutzmischung wird ausgetragen und nach dem Erstarren in einer Schneidmühle vermahlen.
  - 8.2 Herstellung der Formmassen und Verarbeitung der Formmassen zu lignocellulosischen Verbundstoffen

22

400 g der in 8.1. hergestellten Flammschutzmischung werden mit 100 g eines gemahlenen Phenolnovolaks (mittlere Molmasse 720, Molverhältnis Phenol/Formaldehyd 1: 0,68) und 25 g Polycaprolacton (Molmasse 38000) gemischt, im Brabender-Laborextruder bei 120 °C compoundiert und granuliert. Die hergestellten Formmassen werden bei 180 °C/50 bar zu 15-mm Composite-Platten 150 x 150 mm verpresst.

- 8.3 Ausprüfung des lignocellulosischen Verbundstoffes
- Zur Ausprüfung der Auswaschbarkeit der Flammschutzmischung werden Prüfkörper (15 x 15 x 15 mm) aus der Verbundstoff-Platte in 1000 ml Wasser bei 25 °C unter mäßigem Rühren zur Extraktion der Borverbindungen gelagert, nach 24 bis 240 Std. Proben entnommen, und der Borgehalt der Extraktionslösung photometrisch ermittelt.
- Die Extraktion der Prüfkörper führt zu folgenden Ergebnissen:

20

Extraktionszeit (Std.)

Ausgewaschene Menge an Bor, bezogen

auf den Gesamtgehalt des

Prüfkörpers (Masse%)

24 48 120 240

120 240

120 240

120 240

120 240

120 240

120 240

23

#### Patentansprüche

10

15

25

30

1. Flammschutzmischung für lignocellulosische Verbundstoffe,

#### gekennzeichnet durch,

- -60 bis 90 Masse% partikelförmige und/oder faserförmige lignocellulosische Stoffe und
- -40 bis 10 Masse% eines an und/oder in die partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe trägerfixierten Flammschutzmittelkonzentrats, mit

16 bis 60 Masse% Flammschutzmitteln vom Typ Borsäuren und/oder deren Salze, und

16 bis 75 Masse% Melaminharzen,

- wobei die Flammschutzmittel vom Typ Borsäuren und/oder deren Salze chemisch gekoppelt an die Melaminharze, und die Flammschutzmittelkonzentrate an und/oder in der Trägersubstanz der partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe trägerfixiert vorliegen.
  - 2. Flammschutzmischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das an und/oder in die partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe trägerfixierte Flammschutzmittelkonzentrat weiterhin bis zu 50 Masse% Synergisten und/oder bis zu 25 Masse% weitere Additive aufweist.
  - 3. Flammschutzmischung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe

•

**WO 2005/061625** 

24

Späne, Fasern und/oder Granulatpartikel aus Nadel- und/oder Laubhölzern, Regeneratcellulosefasern, Papierfasern, Baumwollfasern und/oder Bastfasern aus Flachs, Hanf, Jute, Ramie, Sisal oder Kenaf sind.

PCT/EP2004/014748

4. Flammschutzmischung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Melaminharze partiell oder vollständig mit C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Monoalkoholen, Dialkoholen und/oder Polyalkoholen veretherte Polykondensate aus Melamin und C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Aldehyden, bevorzugt aus Melamin und Formaldehyd, sind.

10

5. Flammschutzmischung nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Melaminharze höhermolekulare Melaminharzether mit Molmassenzahlenmitteln von 500 bis 50.000 sind.

15

20

- 6. Flammschutzmischung nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Flammschutzmittel vom Typ Borsäuren und/oder deren Salze, Borsäure, Metaborsäure, Natriumtetraborat, Natriumoctaborat und/oder Ammoniumpentaborat sind, wobei das Molverhältnis B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Na<sub>2</sub>O 1:0 bis 2:1 beträgt.
- mindestens Flammschutzmischung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Synergisten Harnstoff, nichtveretherte Melaminharzvorkondensate, Melamin, Melamincyanurat, Melaminharzvorkondensate, Cyanursäure partiell veretherte und/oder Phosphorsalze vom Typ Natriumphosphate, Mono-ammoniumphosphate und/oder Ammoniumpolyphosphate sind, wobei der Anteil der Phosphorsalze, bezogen auf die Gesamtsumme der Synergisten, 0 bis 60 Masse% beträgt.
- 30 8. Flammschutzmischung nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die weiteren Additive

25

Hydrophobierungsmittel, Imprägnierhilfsmittel und/oder Fixierhilfsmittel für Flammschutzmittel sind.

9. Verfahren zur Herstellung eines schwer entflammbaren lignocellulosischen Verbundstoffes mit einer Flammschutzmischung nach mindestens einem der Ansprüchen 1 bis 8,

#### dadurch gekennzeichnet, dass

- der Verbundstoff nach einem Flüssigimprägnierverfahren hergestellt wird, bei dem die partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe durch Sprühen oder Tauchen mit Lösungen oder Dispersionen von Flammschutzmittel vom Typ Borsäuren und/oder deren Salze bei Temperaturen von 20 bis 90 °C imprägniert werden, und die mit Flammschutzmittelkonzentraten imprägnierten partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe bei 55 bis 170 °C unter partieller Aushärtung der Melaminharzen getrocknet werden.
- 10. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass die partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe mit Lösungen von Melaminharzen in Wasser, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoholen oder Mischungen aus 10 bis 90 Masse% Wasser und 90 bis 10 Masse% C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoholen mit einem Feststoffgehalt an Melaminharzen von 10 bis 60 Masse%, die die Flammschutzmittel vom Typ Borsäuren und/oder deren Salze und gegebenenfalls Synergisten gelöst oder dispergiert enthalten; imprägniert werden.
- 11. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe mit Lösungen oder Dispersionen der Synergisten, und nachfolgend mit Lösungen von Melaminharzen in Wasser, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoholen oder Mischungen aus 10 bis 90 Masse% Wasser und 90 bis 10 Masse% C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoholen mit einem

Feststoffgehalt an Melaminharzen von 10 bis 60 Masse%, die die Flammschutzmittel vom Typ Borsäuren und/oder deren Salze gelöst oder dispergiert enthalten; imprägniert werden.

- 12. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe mit Lösungen oder Dispersionen der Flammschutzmittel und der Synergisten und nachfolgend mit Lösungen von Melaminharzen in Wasser, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoholen oder Mischungen aus 10 bis 90 Masse% Wasser und 90 bis 10 Masse% C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoholen mit einem Feststoffgehalt an Melaminharzen von 10 bis 60 Masse%, imprägniert werden.
- 13. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe mit Lösungen oder Dispersionen der Flammschutzmittel und der Synergisten und nachfolgend mit Lösungen von Melaminharzen in Wasser, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoholen oder Mischungen aus 10 bis 90 Masse% Wasser und 90 bis 10 Masse% C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoholen mit einem Feststoffgehalt an Melaminharzen von 10 bis 60 Masse%; imprägniert werden.

20

- 14. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass die partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe mit Lösungen von Melaminharzen in Wasser, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoholen oder Mischungen aus 10 bis 90 Masse% Wasser und 90 bis 10 Masse% C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoholen mit einem Feststoffgehalt an Melaminharzen von 10 bis 60 Masse% und nachfolgend mit Lösungen der Flammschutzmittel vom Typ Borsäuren und/oder deren Salze, imprägniert werden.
- 30
- 15. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass die partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe mit Lösungen der Flammschutzmittel vom Typ Borsäuren und/oder deren Salze, nachfolgend mit Lösungen oder Dispersionen der Synergisten, und

WO 2005/061625

nachfolgend mit Lösungen von Melaminharzen in Wasser, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoholen oder Mischungen aus 10 bis 90 Masse% Wasser und 90 bis 10 Masse% C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoholen mit einem Feststoffgehalt an Melaminharzen von 10 bis 60 Masse%, imprägniert werden.

27

PCT/EP2004/014748

5

16. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 9 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die weiteren Additive den Melaminharzen, den Flammschutzmitteln vom Typ Borsäuren und/oder deren Salze und/oder den Synergisten zugesetzt werden.

10

17. Verfahren zur Herstellung eines schwer entflammbaren lignocellulosischen Verbundstoffes mit einer Flammschutzmischung nach mindestens einem dern Ansprüche 1 bis 8,

15

20

#### dadurch gekennzeichnet, dass

die Flammschutzmischung nach einem Schmelzeimprägnierverfahren hergestellt wird, bei dem in Schmelzen von Melaminharzen bei 35 bis 130 °C. Flammschutzmittel dispergiert und partiell gelöst werden, und nachfolgend die partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe in den Mischungen dispergiert und schmelzeimprägniert werden,

25

wobei durch Temperaturerhöhung auf 90 bis 170 °C eine partielle Aushärtung des Melaminharzes erfolgt, und wobei die weiteren Additive den Melaminharzen, den Flammschutzmitteln vom Typ Borsäuren und/oder deren Salze und/oder den Synergisten zugesetzt werden.

30

18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass bei dem Schmelzeimprägnierverfahren in den Schmelzen von Melaminharzen bei 35

28

bis 130 °C neben den Flammschutzmitteln vom Typ Borsäuren und/oder deren Salze und auch Synergisten dispergiert und partiell gelöst werden.

5 19. Verfahren mit einer Flammschutzmischung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8,

## dadurch gekennzeichnet, dass

- der Verbundstoff nach einem Flüssigimprägnier-Feststoffmischverfahren hergestellt wird, bei dem die partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe durch Sprühen oder Tauchen mit Lösungen oder Dispersionen von Flammschutzmittel vom Typ Borsäuren und/oder deren Salze bei Temperaturen von 20 bis 90 °C imprägniert und die imprägnierten partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe getrocknet werden.
- 20. Verfahren dadurch gekennzeichnet, nach Anspruch 19, dass die partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe Lösungen von Melaminharzen in Wasser, C1-C8-Alkoholen oder Mischungen 20 aus 10 bis 90 Masse% Wasser und 90 bis 10 Masse% C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoholen mit einem Feststoffgehalt an Melaminharze von 10 bis 60 Masse% und gleichzeitig oder nachfolgend mit Lösungen der Flammschutzmittel vom Typ Borsäuren und/oder deren Salze bei Temperaturen von 20 bis 90 °C imprägniert, die imprägnierten partikelförmigen und/oder faserförmigen 25 lignocellulosischen Stoffe bei 55 bis 170 °C unter partieller Aushärtung der Melaminharze getrocknet, und den imprägnierten partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffen Synergisten als Feststoffe zugemischt werden.
  - 21. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass die partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffemit

Lösungen der Flammschutzmittel vom Typ Borsäuren und/oder deren Salze bei Temperaturen von 20 bis 90 °C imprägniert werden, die imprägnierten partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe bei 55 bis 170 °C getrocknet und den imprägnierten partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffen Synergisten und Melaminharze als Feststoffe zugemischt werden.

- 22. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, die partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe mit 10 Lösungen und/oder Dispersionen der Flammschutzmittel vom Typ Borsäuren und/oder deren Salze und Synergisten bei Temperaturen von 20 bis 90 °C imprägniert werden, die imprägnierten partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosischen Stoffe bei 55 bis 170 °C getrocknet und den imprägnierten partikelförmigen und/oder faserförmigen lignocellulosisch en 🐇 15 Stoffen Melaminharze als Feststoff zugemischt werden.
  - 23. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 19 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass die weiteren Additive den Melaminharzen, den Flammschutzmitteln vom Typ Borsäuren und/oder deren Salze und/oder den Synergisten zugesetzt werden.
  - 24. Formmassen zur Herstellung von flammgeschützten lignocellulosischen Verbundstoffen,

#### 25 hergestellt durch

5

20

30

trockenes Vormischen der Komponenten

-40 bis 95 Masse% Flammschutzmischung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8,

- -5 bis 60 Masse% Duromer-Prepolymeren vom Typ Phenolharze, Harnstoffharze, Melaminharze, Guanidinharze, Cyanamidharze und/oder Anilinharze und
- -0,1 bis 10 Masse% Verarbeitungshilfsmitteln und/oder Hilfsstoffen,

und Granulierung.

- 25. Formmassen nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, dass die Herstellung durch eine dem trockenen Vormischen der Komponenten nachfolgende Schmelzecompoundierung bei 100 bis 170 °C und Granulierung erfolgt.
- 26. Flammgeschützte lignocellulosische Verbundstoffe, hergestellt durch Extrusion, Spritzguss oder Pressen der Formmassen nach Anspruch 24 oder 25 und Aushärtung.
- 27. Verwendung der lignocellulosischen Verbundstoffe nach Anspruch 26 als schwerentflammbare Halbzeuge und Formstoffe für Anwendungen im Außeneinsatz auf dem Bau- und Freizeitsektor.

5

10

## RNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP2004/014748

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08L97/02 B27K3/52 C09K21/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

#### B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 COSL B27K CO9K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

	ternal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUME	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the re-	levant passages	Relevant to claim No.
X	GB 2 152 063 A (* HORNITEX WERKE KUNNEMEYER GMBH & CO KG) 31 July 1985 (1985-07-31)	GEBR	1-3,6, 26,27
Α	examples 2,3,5,6		9,17,19
X	DE 34 38 735 A1 (DESOWAG-BAYER H GMBH; DESOWAG MATERIALSCHUTZ GMB DUESS) 26 June 1986 (1986-06-26)	1-3,6,8, 26,27	
A	claims; examples 1,3		9,17,19
X	US 6 030 562 A (LEHTINEN ET AL) 29 February 2000 (2000-02-29)		1-3,6,8, 26,28
Α	column 3, line 14 - line 29 claims; example 1		9,17,19
X	US 5 569 542 A (BURTON ET AL) 29 October 1996 (1996-10-29) claims; example 2		1
		-/	
X Furth	er documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family members are listed li	n annex.
"A" docume consid "E" earlier of filing d	nt which may throw doubts on priority claim(s) or	"T" later document published after the inte or priority date and not in conflict with cited to understand the principle or the invention "X" document of particular relevance; the cannot be considered novel or cannot involve an inventive step when the document document of the cannot be considered novel or cannot involve an inventive step when the	the application but early underlying the laimed invention be considered to
citation "O" docume other n	s cited to establish the publication date of another or other special reason (as specified) and the special reason (as specified) and the special reason (as specified) and the special reason or neans are the special reasons and special reasons are specially special reasons.	"Y" document of particular relevance; the cannot be considered to involve an involve an involve and document is combined with one or moments, such combination being obvious in the art.	ventive step when the ere other such docu-
later th	an the priority date claimed actual completion of the international search	"&" document member of the same patent	
	May 2005	27/05/2005	· - · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
Name and m	European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Authorized officer  Puetz, C	



International Application No
PCT/EP2004/014748

	PCT/EP2004/014748					
	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT					
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.				
Α	DE 100 22 008 A1 (AGROLINZ MELAMIN GMBH, LINZ) 15 November 2001 (2001-11-15) the whole document	1,24				
A	DE 100 30 563 A1 (AGROLINZ MELAMIN GMBH, LINZ) 10 January 2002 (2002-01-10) the whole document	1,3,9				
Ą	US 6 620 349 B1 (LOPEZ RICHARD A) 16 September 2003 (2003-09-16) the whole document	1				
A	US 4 039 645 A (COYLE ET AL) 2 August 1977 (1977-08-02) claims; example	1,9				

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP2004/014748

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
GB 2152063 A	31-07-1985	DE AT AU AU BE CH DD DK FI FR SE SE	3346908 A1 386378 B 392284 A 567785 B2 3688084 A 901268 A1 665995 A5 234253 A5 596984 A ,B, 844992 A ,B, 2557006 A1 461773 B 8406582 A	18-07-1985 10-08-1988 15-01-1988 03-12-1987 04-07-1985 29-03-1985 30-06-1988 26-03-1986 25-06-1985 28-06-1985 26-03-1990 25-06-1985
DE 3438735 A	1 26-06-1986	AT AE CH DKS FR GHUT JP JP NO SE US	389881 B 305085 A 903450 A1 1253657 A1 670599 A5 483085 A 8703103 A1 854130 A 2572010 A1 852546 A1 42114 A2 1185999 B 1972008 C 6096244 B 61102213 A 8502809 A ,B, 853268 A ,B, 463859 B 8504207 A 4935457 A	12-02-1990 15-07-1989 16-04-1986 09-05-1989 30-06-1989 24-04-1986 16-04-1987 24-04-1986 25-04-1986 29-06-1987 18-11-1987 27-09-1995 30-11-1994 20-05-1986 16-05-1986 24-04-1986 04-02-1991 24-04-1986 19-06-1990
US 6030562 A	29-02-2000	AT CA DE DE EP ES NO WO	235999 T 2312335 A1 69813010 D1 69813010 T2 1035955 A1 2193599 T3 20002845 A 9928102 A1	15-04-2003 10-06-1999 08-05-2003 25-09-2000 20-09-2000 01-11-2003 02-06-2000 10-06-1999
US 5569542 A	29-10-1996	AU CA AU WO EP JP NZ SG	673281 B2 2140319 A1 7260294 A 9503925 A1 0711220 A1 9503457 T 294188 A 50438 A1	31-10-1996 17-07-1996 28-02-1995 09-02-1995 15-05-1996 08-04-1997 29-01-1997 20-07-1998
DE 10022008 A	1 15-11-2001	AT AU WO DE DK	280807 T 6576301 A 0185847 A1 50104615 D1 1278802 T3	15-11-2004 20-11-2001 15-11-2001 30-12-2004 14-03-2005

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No PCT/EP2004/014748

Patent document cited in search report	į 	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
DE 10022008	A1		EP	1278802 A1	29-01-2003
DE 10030563	A1	10-01-2002	AT AU WO DE DE EP	292560 T 7746601 A 0200429 A1 10192820 D2 50105840 D1 1294561 A1	15-04-2005 08-01-2002 03-01-2002 22-05-2003 12-05-2005 26-03-2003
US 6620349	B1	16-09-2003	AU EP WO	8047501 A 1409213 A2 0206021 A2	30-01-2002 21-04-2004 24-01-2002
US 4039645	Α	02-08-1977	CA DE FI FR JP NL SE	1057184 A1 2530295 A1 751707 A 2277669 A1 51009170 A 7507884 A 7507307 A	26-06-1979 22-01-1976 09-01-1976 06-02-1976 24-01-1976 12-01-1976 09-01-1976

## INTERNATIONAL R RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzelchen
PCT/EP2004/014748

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 CO8L97/02 B27K3/52 C09K21/14

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

#### B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchlerter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 CO8L B27K CO9K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, sowelt diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	
Kategorie°	Bezelchnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GB 2 152 063 A (* HORNITEX WERKE GEBR KUNNEMEYER GMBH & CO KG) 31. Juli 1985 (1985-07-31)	1-3,6, 26,27
Α	Beispiele 2,3,5,6	9,17,19
X	DE 34 38 735 A1 (DESOWAG-BAYER HOLZSCHUTZ GMBH; DESOWAG MATERIALSCHUTZ GMBH, 4000 DUESS) 26. Juni 1986 (1986-06-26)	1-3,6,8, 26,27
A	Ansprüche; Beispiele 1,3	9,17,19
X	US 6 030 562 A (LEHTINEN ET AL) 29. Februar 2000 (2000-02-29) Spalte 3, Zeile 14 - Zeile 29	1-3,6,8, 26,28
A	Ansprüche; Beispiel 1	9,17,19
X	US 5 569 542 A (BURTON ET AL) 29. Oktober 1996 (1996-10-29) Ansprüche; Beispiel 2	1
	-/	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	X Slehe Anhang Patentfamilie
ausgeführt)  "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedaturn, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist  "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden  "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist  "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
20. Mai 2005	27/05/2005
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2	Bevollmächtigter Bediensteter
NL – 2280 HV Filjswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Puetz, C

## INTERNATIONA RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/014748

		PCI/EIZC	004/014/48
C.(Fortsetz	ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht komme	enden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 100 22 008 A1 (AGROLINZ MELAMIN GMBH, LINZ) 15. November 2001 (2001-11-15) das ganze Dokument		1,24
A	DE 100 30 563 A1 (AGROLINZ MELAMIN GMBH, LINZ) 10. Januar 2002 (2002-01-10) das ganze Dokument		1,3,9
A	US 6 620 349 B1 (LOPEZ RICHARD A) 16. September 2003 (2003-09-16) das ganze Dokument		1
<b>A</b>	US 4 039 645 A (COYLE ET AL) 2. August 1977 (1977-08-02) Ansprüche; Beispiel		1,9
	•		

## INTERNATIONALBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internal Aktenzeichen
PCT/EP2004/014748

			•	PCI/EPZ	004/ 014/ 40
Im Recherchenbericht Ingeführtes Patentdokume	ent	Datum der Veröffentlichung	<del></del>	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 2152063	A	31-07-1985	DE AT AU BE DD FR SE SE	3346908 A1 386378 B 392284 A 567785 B2 3688084 A 901268 A1 665995 A5 234253 A5 596984 A ,B, 844992 A ,B, 2557006 A1 461773 B 8406582 A	18-07-1985 10-08-1988 15-01-1988 03-12-1987 04-07-1985 29-03-1985 30-06-1988 26-03-1986 25-06-1985 28-06-1985 26-03-1990 25-06-1985
DE 3438735	A1	26-06-1986	AT AE CH DS I R GH I JP NO SE US	389881 B 305085 A 903450 A1 1253657 A1 670599 A5 483085 A 8703103 A1 854130 A 2572010 A1 852546 A1 42114 A2 1185999 B 1972008 C 6096244 B 61102213 A 8502809 A ,B, 853268 A ,B, 463859 B 8504207 A 4935457 A	12-02-1990 15-07-1989 16-04-1986 09-05-1989 30-06-1989 24-04-1986 16-04-1987 24-04-1986 25-04-1986 29-06-1987 18-11-1987 27-09-1995 30-11-1994 20-05-1986 16-05-1986 24-04-1986 04-02-1991 24-04-1986 19-06-1990
US 6030562	A	29-02-2000	AT CA DE DE EP ES NO WO	235999 T 2312335 A1 69813010 D1 69813010 T2 1035955 A1 2193599 T3 20002845 A 9928102 A1	15-04-2003 10-06-1999 08-05-2003 25-09-2003 20-09-2000 01-11-2003 02-06-2000 10-06-1999
US 5569542	A	29-10-1996	AU CA AU WO EP JP NZ SG	673281 B2 2140319 A1 7260294 A 9503925 A1 0711220 A1 9503457 T 294188 A 50438 A1	31-10-1996 17-07-1996 28-02-1995 09-02-1995 15-05-1996 08-04-1997 29-01-1997 20-07-1998
DE 10022008  PCT/ISA/210 (Anhang Patentiam)	A1	15-11-2001	AT AU WO DE DK	280807 T 6576301 A 0185847 A1 50104615 D1 1278802 T3	15-11-2004 20-11-2001 15-11-2001 30-12-2004 14-03-2005

## INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/014748

	lecherchenbericht irtes Patentdokumen	it	Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE	10022008	A1		EP	1278802 A1	29-01-2003
DE	10030563	A1	10-01-2002	AT AU WO DE DE EP	292560 T 7746601 A 0200429 A1 10192820 D2 50105840 D1 1294561 A1	15-04-2005 08-01-2002 03-01-2002 22-05-2003 12-05-2005 26-03-2003
US	6620349	B1	16-09-2003	AU EP WO	8047501 A 1409213 A2 0206021 A2	30-01-2002 21-04-2004 24-01-2002
US	4039645	A	02-08-1977	CA DE FI FR JP NL SE	1057184 A1 2530295 A1 751707 A 2277669 A1 51009170 A 7507884 A 7507307 A	26-06-1979 22-01-1976 09-01-1976 06-02-1976 24-01-1976 12-01-1976 09-01-1976

# This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

□ BLACK BORDERS
IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
FADED TEXT OR DRAWING
BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
SKEWED/SLANTED IMAGES
☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
GRAY SCALE DOCUMENTS
LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
T ATHED.

## IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.